

15. 12. 2004

EP 64/14283



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

REC'D 24 JAN 2005

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

04023003.9

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 04023003.9
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 28.09.04
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

MERCK PATENT GmbH
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Nanopartikel

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C08F/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PL PT RO SE SI SK TR LI

28. SEP. 2004 13:44
2004 F04005 I 10.0001/21

0049 6151 727191

NR. 051 S. 7

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

Nanopartikel

Druckdatum: 2004-09-28

Speicherdatum: 2004-09-28

- 1 -

Nanopartikel

Die Erfindung betrifft polymermodifizierte Nanopartikel, ein Herstellverfahren für solche Partikel sowie ihre Verwendung zum UV
5 Schutz in Polymeren.

Das Einarbeiten anorganischer Nanopartikel in eine Polymermatrix kann nicht nur die mechanischen Eigenschaften, wie z. B. Schlagzähigkeit, der Matrix beeinflussen, sondern verändert auch ihre optischen
10 Eigenschaften, wie z.B. wellenlängen-abhängige Transmission, Farbe (Absorptionsspektrum) und Brechzahl. In Mischungen für optische Anwendungen spielt die Teilchengröße eine wichtige Rolle, da die Zugabe eines Stoffes mit einer Brechzahl, die von der Brechzahl der Matrix abweicht, zwangsläufig zu Lichtstreuung und letztlich zu
15 Lichtundurchlässigkeit führt. Dabei zeigt die Abnahme der Intensität von Strahlung einer definierten Wellenlänge beim Durchtritt durch ein Gemisch eine starke Abhängigkeit vom Durchmesser der anorganischen Partikel.

20 Zusätzlich sind sehr viele Polymere empfindlich gegen UV-Strahlung, so dass die Polymere für die praktische Anwendung UV-stabilisiert sein müssen. Viele organische UV-Filter, die hier prinzipiell als Stabilisatoren geeignet wären, sind leider selbst nicht photostabil, so dass für langfristige Anwendungen nach wie vor Bedarf nach geeigneten
25 Materialien besteht.

Geeignete Substanzen müssten folglich im UV-Bereich absorbieren, im sichtbaren Bereich möglichst transparent erscheinen und sich gut in Polymere einarbeiten lassen. Zahlreiche Metalloxide absorbieren zwar
30 UV-Licht, lassen sich aus den oben genannten Gründen jedoch nur schlecht ohne Beeinträchtigung der mechanischen bzw. der optischen

Eigenschaften im Bereich des sichtbaren Lichtes in Polymere einarbeiten.

5 Die Entwicklung geeigneter Nanomaterialien zur Dispersion in Polymeren erfordert nicht nur die Kontrolle der Teilchengröße, sondern auch der Oberflächeneigenschaften der Teilchen. Ein einfaches Vermischen (z.B. durch Extrusion) von hydrophilen Partikeln mit einer hydrophoben Polymermatrix führt zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Partikel im gesamten Polymer und zudem zu ihrer Aggregation. Für
10 das homogene Einarbeiten anorganischer Partikel in Polymere muss deren Oberfläche daher zumindest hydrophob verändert sein. Zusätzlich zeigen insbesondere die nanopartikulären Materialien eine große Tendenz Agglomerate zu bilden, die auch bei einer nachträglichen Oberflächenbehandlung bestehen bleiben.

15 Überraschend wurde jetzt gefunden, dass es gelingt Nanopartikel direkt mit einer geeigneten Oberflächenmodifikation nahezu agglomeratfrei aus Emulsionen zu fällen, wenn als Emulgator bestimmte statistische Copolymere eingesetzt werden.

20 Besonders vorteilhaft sind die so erhaltenen Partikel hinsichtlich der Einarbeitung in hydrophobe Polymere, da sich die Partikel durch einfache Maßnahmen homogen im Polymer verteilen lassen und im sichtbaren Bereich kaum Strahlung absorbieren.

25 Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher polymermodifizierte Nanopartikel geeignet als UV-Stabilisatoren in Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind durch ein Verfahren, bei dem in einem Schritt a) eine inverse Emulsion,
30 enthaltend einen oder mehrere wasserlösliche Precursoren für die Nanopartikel oder eine Schmelze, mit Hilfe eines statistischen Copolymeren aus mindestens einem Monomer mit hydrophoben Resten

- 3 -

und mindestens einem Monomer mit hydrophilen Resten hergestellt wird und in einem Schritt b) Partikel erzeugt werden.

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung polymermodifizierter Nanopartikel, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in einem Schritt a) eine inverse Emulsion, enthaltend einen oder mehrere wasserlösliche Precursoren für die Nanopartikel oder eine Schmelze, mit Hilfe eines statistischen Copolymeren aus mindestens einem Monomer mit hydrophoben Resten
10 und mindestens einem Monomer mit hydrophilen Resten hergestellt wird und in einem Schritt b) Partikel erzeugt werden.

Die Emulsionstechnik zur Erzeugung von Nanopartikeln ist im Prinzip bekannt. So beschreibt M. P. Pileni; J. Phys. Chem. 1993, 97, 6961-
15 6973 die Herstellung von Halbleiterpartikeln, wie CdSe, CdTe und ZnS in inversen Emulsionen.

Allerdings erfordern die Synthesen der anorganischen Materialien oft hohe Salzkonzentrationen an Precursormaterialien in der Emulsion, wobei die Konzentration zusätzlich während der Reaktion schwankt.
20 Niedermolekulare Tenside reagieren auf solch hohe Salzkonzentrationen, so dass die Stabilität der Emulsionen gefährdet ist (Paul Kent and Brian R. Saunders; Journal of Colloid and Interface Science 242, 437-442 (2001)). Insbesondere die Steuerung der
25 Partikelgrößen gelingt nur noch bedingt (M.-H. Lee, C. Y. Tai, C. H. Lu, Korean J. Chem. Eng. 16, 1999, 818-822).

K. Landfester (Adv. Mater. 2001, 13, No. 10, 765- 768) schlägt die Verwendung von hochmolekularen Tensiden (PEO-PS-
30 Blockcopolymere) in Kombination mit Ultraschall zur Erzeugung von Nanopartikeln im Teilchengrößenbereich von etwa 150 bis etwa 300 nm aus Metallsalzen vor.

- 4 -

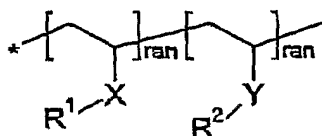
Durch die Auswahl von statistischen Copolymeren aus mindestens einem Monomer mit hydrophoben Resten und mindestens einem Monomer mit hydrophilen Resten ist es jetzt gelungen Emulgatoren zu Verfügung zu stellen, welche die Herstellung von anorganischen Nanopartikeln aus inversen Emulsionen unter Kontrolle der Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung ermöglichen. Gleichzeitig gelingt es durch die Verwendung dieser neuen Emulgatoren die Nanopartikel nahezu Agglomerat-frei aus den Dispersionen zu isolieren, da die individuellen Partikel sich unmittelbar Polymer-beschichtet bilden. Darüberhinaus lassen sich die mit dieser Methode erhältlichen Nanopartikel besonders einfach und gleichmäßig in Polymeren dispergieren, wobei insbesondere eine unerwünschte Beeinträchtigung der Transparenz solcher Polymere im sichtbaren Licht weitgehend vermieden werden kann.

Die erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden statistischen Copolymere zeigen dabei ein Gewichtsverhältnis von Struktureinheiten mit hydrophoben Resten zu Struktureinheiten mit hydrophilen Resten in den statistischen Copolymeren das im Bereich 1:2 bis 500:1, vorzugsweise im Bereich 1:1 bis 100:1 und insbesondere bevorzugt im Bereich 7:3 bis 10:1 liegt. Das gewichtsmittlere Molgewicht der statistischen Copolymere liegt üblicherweise im Bereich von $M_w = 1000$ bis 1 000 000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 1 500 bis 100 000 g/mol und insbesondere bevorzugt im Bereich 2 000 bis 40 000 g/mol.

Es hat sich dabei gezeigt, dass insbesondere Copolymere, welche der Formel I entsprechen, wobei

30

- 5 -



5

X und Y den Resten üblicher nichtionischer oder ionischer Monomere entsprechen und

10

R¹ steht für Wasserstoff oder eine hydrophobe Seitengruppe, vorzugsweise ausgewählt aus den verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen bei denen ein oder mehrere, vorzugsweise alle H-Atome durch Fluor-Atome ersetzt sein können, und

15

R² steht für eine hydrophile Seitengruppe, die vorzugsweise einen Phosphonat-, Sulfonat-, Polyol- oder Polyether-Rest aufweist, und wobei innerhalb eines Moleküls -X-R¹ und -Y-R² jeweils mehrere verschiedene Bedeutungen haben können, die erfindungsgemäßen Anforderungen in besonderer Weise erfüllen.

20

Insbesondere bevorzugt sind erfindungsgemäß solche Polymere, bei denen -Y-R² steht für eine Betainstruktur.

25

Dabei sind solche Polymere gemäß Formel I wiederum besonders bevorzugt, bei denen X und Y unabhängig voneinander stehen für -O-, -C(=O)-O-, -C(=O)-NH-, -(CH₂)_n-, Phänylen oder Pyridiyl. Weiter lassen sich Polymere bei denen mindestens eine Struktureinheit mindestens ein quaternäres Stickstoffatom enthält, wobei R² vorzugsweise steht für eine Seitengruppe -(CH₂)_m-(N⁺(CH₃)₂)-(CH₂)_n-SO₃⁻ oder eine Seitengruppe -(CH₂)_m-(N⁺(CH₃)₂)-(CH₂)_n-PO₃²⁻, wobei m steht für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise aus dem Bereich 1 bis 6, insbesondere bevorzugt 2, und n steht für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 30,

30

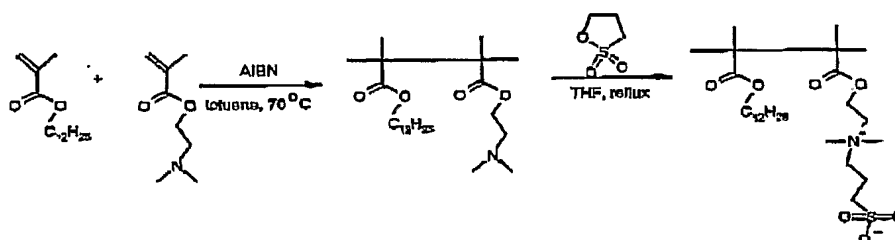
- 6 -

vorzugsweise aus dem Bereich 1 bis 8, insbesondere bevorzugt 3, vorteilhaft einsetzen.

Insbesondere bevorzugt einzusetzende statistische Copolymere lassen sich dabei nach folgendem Schema herstellen:

5

10



15

Dabei werden die gewünschten Mengen von Laurylmethacrylat (LMA) und Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) nach bekannten Verfahren, vorzugsweise in Toluol radikalisch durch AIBN-Zusatz copolymerisiert. Anschließend wird eine Betainstruktur durch Umsetzung des Amins mit 1,3-Propansulton nach bekannten Methoden erhalten.

20

25

Alternative bevorzugt einzusetzende Copolymere können Styrol, Vinylpyrrolidon, Vinylpyridin, halogeniertes Styrol oder Methoxystyrol enthalten, wobei diese Beispiele keine Einschränkung darstellen. In einer anderen ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Polymere verwendet, die dadurch gekennzeichnet sind, dass mindestens eine Struktureinheit ein Oligo- oder Polymer, vorzugsweise ein Makromonomer ist, wobei Polyether, Polyolefine und Polyacrylate als Makromonomere insbesondere bevorzugt sind.

30

Als Precursoren für die anorganischen Nanopartikel lassen sich wasserlösliche Metall-Verbindungen, vorzugsweise Silicium-, Cer-,

P040051 Ho

- 7 -

Cobalt-, Chrom-, Nickel-, Zink-, Titan-, Eisen-, Yttrium- und / oder Zirconium-Verbindungen einsetzen, wobei diese Precursoren vorzugsweise zur Herstellung entsprechender Metalloxid-Partikel vorzugsweise mit einer Säure oder Lauge umgesetzt werden. Dabei können Mischoxide in einfacher Weise durch geeignete Mischung der entsprechenden Precursoren erhalten werden. Die Auswahl geeigneter Precursoren bereitet dem Fachmann dabei keine Schwierigkeiten, es sind alle Verbindungen geeignet, die sich zur Fällung der entsprechenden Zielverbindungen aus wässriger Lösung eignen. Eine Übersicht geeigneter Precursoren zur Herstellungen von Oxiden ist beispielsweise in Tabelle 6 in K. Osseo-Asare „Microemulsion-mediated Synthesis of nanosize Oxide Materials“ in: Kumar P., Mittal KL, (editors), Handbook of microemulsion science and technology, New York: Marcel Dekker, Inc., pp. 559-573 gegeben, deren Inhalt ausdrücklich zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung gehört.

Hydrophile Schmelzen können ebenfalls als Precursoren für Nanopartikel im Sinne dieser Erfindung dienen. Eine chemische Umsetzung zur Erzeugung der Nanopartikel ist in diesem Fall nicht zwingend erforderlich.

Bevorzugt hergestellte Nanopartikel sind solche, die im wesentlichen aus Oxiden bzw. Hydroxiden von Silicium-, Cer-, Cobalt-, Chrom-, Nickel-, Zink-, Titan-, Eisen-, Yttrium- und / oder Zirconium bestehen.

Vorzugsweise weisen die Partikel eine mittlere Teilchengröße bestimmt mittels eines Malvern ZETASIZER (dynamischer Lichtstreuung) bzw. Transmissionselektronenmikroskop von 3 bis 200 nm, insbesondere von 20 bis 80 nm und ganz besonders bevorzugt von 30 bis 50 nm auf. In speziellen ebenfalls bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist die Verteilung der

Teilchengrößen eng, d.h. die Schwankungsbreite beträgt weniger als 100 % des Mittelwertes, insbesondere bevorzugt maximal 50 % des Mittelwertes.

5 Im Sinne der Verwendung dieser Nanopartikel zum UV-Schutz in Polymeren ist es insbesondere bevorzugt, wenn die Nanopartikel ein Absorptionsmaximum im Bereich 300 – 500 nm, vorzugsweise im Bereich bis 400 nm aufweisen, wobei besonders bevorzugte Nanopartikel insbesondere im UV-A-Bereich Strahlung absorbieren.

10

Die Durchführung der Emulsionsverfahrens kann dabei auf verschiedenen Wegen erfolgen:

Wie bereits ausgeführt erfolgt die Erzeugung von Partikeln im Schritt b) üblicherweise durch Umsetzung der Precursoren oder durch
15 Abkühlen der Schmelze. Dabei können die Precursoren je nach gewählter Verfahrensvariante mit einer Säure, einer Lauge, einem Reduktions- oder Oxidationsmittel umgesetzt werden.

20

Zur Erzeugung von Partikeln im gewünschten Teilchengrößenbereich ist es insbesondere vorteilhaft, wenn die Tröpfchengröße in der Emulsion im Bereich von 5 bis 500 nm, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 200 nm liegt. Die Einstellung der Tröpfchengröße im gegebenen System erfolgt dabei in der dem Fachmann bekannten Weise, wobei die Ölphase vom Fachmann individuell auf das
25 Reaktionssystem abgestimmt wird. Für die Herstellung von ZnO-Partikeln haben sich beispielsweise Toluol und Cyclohexan als Ölphase bewährt.

25

30

In bestimmten Fällen kann es dabei hilfreich sein, wenn neben dem statistischen Copolymeren ein weiterer Coemulgator, vorzugsweise ein nicht-ionisches Tensid eingesetzt wird. Bevorzugte

- 9 -

Coemulgatoren sind gegebenenfalls ethoxylierte oder propoxylierte, längerkettige Alkanole oder Alkylphenole mit unterschiedlichen Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsgraden (z. B. Addukte mit 0 bis 50 mol Alkylenoxid).

5

Auch Dispergierhilfsmittel können vorteilhaft eingesetzt werden, wobei vorzugsweise wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus Vinylpropionat oder -acetat und Vinylpyrrolidon, 10 teilverseifte Copolymerisate aus einem Acrylester und Acrylnitril, Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Restacetat-Gehalt, Zelluloseether, Gelatine, Blockcopolymere, modifizierte Stärke, niedermolekulare, carbon- und/oder sulfonsäuregruppenhaltigen Polymerisate oder Mischungen dieser Stoffe verwendet werden.

15

Besonders bevorzugte Schutzkolloide sind Polyvinylalkohole mit einem Restacetat-Gehalt von unter 40, insbesondere 5 bis 39 Mol.-% und/oder Vinylpyrrolidon-/Vinylpropionat-Copolymere mit einem Vinylestergehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

20

Durch die Einstellung der Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Druck, Reaktionsdauer lassen sich gezielt die gewünschten Eigenschaftskombinationen der benötigten Nanopartikel einstellen. Die entsprechende Einstellung dieser Parameter bereitet dem 25 Fachmann keinerlei Schwierigkeiten. Beispielsweise kann für viele Zwecke bei Normaldruck und Raumtemperatur gearbeitet werden.

30

In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird im Schritt b) eine zweite Emulsion, in der ein Reaktionspartner für die Precursoren emulgiert vorliegt, mit der Precursor-Emulsion aus Schritt a) vermischt. Dieses 2-Emulsions-Verfahren erlaubt die Herstellung von Partikeln mit besonders enger Partikelgrößenverteilung. Dabei kann es

- 10 -

insbesondere vorteilhaft sein, wenn die beiden Emulsionen durch Ultraschalleinwirkung miteinander vermischt werden.

5 In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Verfahrensvariante wird die Precursor-Emulsion in Schritt b) mit einem Fällungsmittel versetzt, dass in der kontinuierlichen Phase der Emulsion löslich ist. Die Fällung erfolgt dann durch Diffundieren des Fällungsmittels in die Precursor-enhaltenden Micellen. Beispielsweise können so Titandioxid-Partikel erhalten werden durch Diffundieren von Pyridin in
10 Titanylchlorid-enhaltende Micellen bzw. Silber-Partikel durch Diffundieren von langkettigen Aldehyden in Silbernitrat-enhaltende Micellen.

15 Die erfindungsgemäßen Nanopartikel werden insbesondere zum UV-Schutz in Polymeren verwendet. Dabei Schützen die Partikel entweder die Polymere selbst vor Abbau durch UV-Strahlung, oder die Polymerzubereitung enthaltend die Nanopartikel wird – beispielsweise in Form einer Schutzfolie - wiederum als UV-Schutz für andere Materialien eingesetzt. Die entsprechende Verwendung
20 von erfindungsgemäßen Nanopartikeln zur UV-Stabilisierung von Polymeren und UV-stabilisierte Polymerzubereitungen im wesentlichen bestehend aus mindestens einem Polymeren, die dadurch gekennzeichnet sind, dass das Polymere erfindungsgemäße Nanopartikel enthält, sind daher weitere Gegenstände der
25 vorliegenden Erfindung. Polymere in welche die erfindungsgemäßen Nanopartikel gut eingearbeitet werden können sind dabei insbesondere Polycarbonat (PC), Polyethylenterephthalat (PETP), Polyimid (PI), Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Copolymere, die mindestens einen Anteil eines der genannten
30 Polymere enthalten.

- 11 -

Die Einarbeitung kann dabei durch übliche Methoden zur Herstellung von Polymerzubereitungen erfolgen. Beispielsweise kann das Polymermaterial mit erfindungsgemäßen Nanopartikeln, vorzugsweise in einem Extruder oder Knetter, vermischt werden.

5 Je nach verwendetem Polymer können auch Knetter eingesetzt werden.

Ein besonderer Vorzug der erfindungsgemäßen Partikel besteht dabei darin, dass zur homogenen Verteilung der Partikel in dem Polymer nur ein im Vergleich zu dem Stand der Technik geringer Energieeintrag erforderlich ist.

10

Dabei kann es sich bei den Polymeren auch um Dispersionen von Polymeren, wie beispielsweise Lacke handeln. Hier kann die Einarbeitung durch übliche Mischvorgänge erfolgen.

15

Weiter eignen sich die erfindungsgemäßen Polymerzubereitungen enthaltend die Nanopartikel insbesondere auch zur Beschichtung von Oberflächen. Damit lässt sich die Oberfläche bzw. das unter der Beschichtung liegende Material beispielsweise vor UV-Strahlung schützen.

20

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie zu begrenzen.

25

30

- 12 -

Beispiele**Beispiel 1: Synthese der Makrotenside.**

- 5 Der erste Schritt beinhaltet die Synthese eines statistischen Copolymers aus Dodecyl Methacrylat (Laurylmethacrylat; LMA) und Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA). Die Kontrolle des Molekulargewichts kann erreicht werden durch Zugabe von Mercaptoethanol. Das so erhaltene Copolymer wird mit 1,3-
10 Propanesultone modifiziert, um gesättigte Gruppen zuzuführen.

- Dazu werden 7 g LMA und DMAEMA, in einer Menge entsprechend unten stehender Tabelle 1, in 12 g Toluol vorgelegt und unter Argon bei 70°C nach Reaktionsstart durch Zugabe von 0,033 g AIBN in 1 mL
15 Toluol radikalisch polymerisiert. Dabei kann das Kettenwachstum durch Zugabe von 2-Mercaptoethanol gesteuert werden (s. Tabelle 1). Das Rohpolymer wird gewaschen, gefriergetrocknet und anschließend mit 1,3-Propansulton, wie in V. Butun, C. E. Bennett, M. Vamvakaki, A. B. Lowe, N. C. Billingham, S. P. Armes, J. Mater. Chem., 1997, 7(9),
20 1693–1695 beschrieben, umgesetzt.

Die Charakterisierung der resultierenden Polymere findet sich in Tabelle 1.

- 25 Tabelle 1: Eingesetzte Mengen an Monomeren und Charakterisierung der erhaltenen Polymere

30	DMAEMA [g]	DMAEMA im Polymer [mol-%]	1- Mercapto ethanol [g]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	Betain- Gruppe n [mol-%]
E1	1,08	19	0,033	18000	31000	16

P04005 I Hd

- 13 -

E2	1,08	19	0,011	28000	51000	19
E3	1,08	21	0,066	13000	21000	21
E4	1,09	20	—	59000	158000	14,6
E5	0,48	10,7	—	52000	162000	7,5

5

Beispiel 2: Fällung von ZnO-Partikeln

Die Fällung von ZnO-Partikeln erfolgt nach folgender Methode:

- 10 1. Herstellung jeweils einer inversen Emulsion einer wässrigen Lösung von 0,4g $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 1,1g Wasser (Emulsion 1) und 0,15g NaOH in 1,35g Wasser (Emulsion 2) mittels Ultraschall. Emulsion 1 und Emulsion 2 enthalten jeweils 150 mg eines statistischen Copolymeren E1 – E5 aus Tabelle 1.
- 15 2. Ultraschallbehandlung des Gemisches aus Emulsion 1 und Emulsion 2 und anschließende Trocknung.
3. Reinigung von Natriumacetat durch Waschen des erhaltenen Feststoffes mit Wasser.
4. Trocknung und Wiederdispergierung des durch den Emulgator an
- 20 der Oberfläche funktionalisierten Pulvers durch Rühren in Toluol.

FT-IR Spektroskopie und Röntgenbeugung weisen die Entstehung von ZnO nach. Weiterhin sind im Röntgendiagramm keine Reflexe von Natriumacetat sichtbar.

- 25 Somit führt Beispiel 2 zu einem Produkt, das aus dem synthetisierten Makrotensid und Zinkoxidpartikeln besteht.

Copolymer	Durchmesser [nm] (Lichtstreuung)	Varianz [nm]	Anteil ZnO (w%)
E1	37	30	30,3
E2	66	53	30,5

30

P040051 Ho

- 14 -

E3	50	41	32
----	----	----	----

Vergleichsbeispiel 2a: Verwendung des Emulgators ABIL EM 90®

- 5 Die Durchführung gemäß Beispiel 2 mit den kommerziell erhältlichen Emulgator ABIL EM 90® (Cetyl Dimethicone Copolyol, Fa. Goldschmidt) anstelle des statischen Copolymeren aus Beispiel 1 führt nicht zu einer stabilen Emulsion. Die erhaltenen Teilchen zeigen Durchmesser zwischen 500 und 4000 nm.

10

Beispiel 3: Polymerzubereitung

- 15 Eine Dispersion der Partikel aus Beispiel 2-E1 in PMMA-Lack wird durch Mischen hergestellt, auf Glassubstrate aufgetragen und getrocknet. Der ZnO-Anteil nach dem Trocknen liegt bei 10 Gew.-%. Die Filme zeigen eine kaum wahrnehmbare Trübung. Messungen mit einem UV-VIS-Spektrometer bestätigen diesen Eindruck. Die Probe zeigt abhängig von der Schichtdicke folgende Absorptionswerte (angegeben ist der Prozentsatz des eingestrahnten Lichtes der in Transmission verloren geht)

	Schichtdicke	UV-A (350nm)	VIS (400 nm)
	1,2µm	35%	4%
25	1,6µm	40%	5%
	2,2µm	45%	7%

Vergleich:

(ZnO (reinst., Fa. Merck) in PMMA-Lack wie oben)

30	2µm	64%	46%
----	-----	-----	-----

- 15 -

Patentansprüche

1. Polymermodifizierte Nanopartikel geeignet als UV-Stabilisatoren in Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind durch
5 ein Verfahren, bei dem in einem Schritt a) eine inverse Emulsion, enthaltend einen oder mehrere wasserlösliche Precursoren für die Nanopartikel oder eine Schmelze, mit Hilfe eines statistischen Copolymeren aus mindestens einem Monomer mit hydrophoben Resten und mindestens einem Monomer mit hydrophilen Resten
10 hergestellt wird und in einem Schritt b) Partikel erzeugt werden.
2. Nanopartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel im wesentlichen aus Oxiden bzw. Hydroxiden von Silicium-, Cer-, Cobalt-, Chrom-, Nickel-, Zink-, Titan-, Eisen-, Yttrium-
15 und / oder Zirkonium bestehen.
3. Nanopartikel nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel eine mittlere Teilchengröße bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung bzw.
20 Transmissionselektronenmikroskop von 3 bis 200 nm, vorzugsweise von 20 bis 80 nm, und ganz besonders bevorzugt von 30 bis 50 nm aufweisen und die Teilchengrößenverteilung vorzugsweise eng ist.
4. Nanopartikel nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche,
25 dadurch gekennzeichnet, dass das Absorptionsmaximum im Bereich 300 – 500 nm, vorzugsweise im Bereich bis 400 nm liegt.
5. Verfahren zur Herstellung polymermodifizierter Nanopartikel, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Schritt a) eine inverse
30 Emulsion, enthaltend einen oder mehrere wasserlösliche Precursoren für die Nanopartikel oder eine Schmelze, mit Hilfe eines

statistischen Copolymeren aus mindestens einem Monomer mit hydrophoben Resten und mindestens einem Monomer mit hydrophilen Resten hergestellt wird und in einem Schritt b) Partikel erzeugt werden.

5

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Erzeugung von Partikeln im Schritt b) durch Umsetzung der Precursoren oder durch Abkühlen der Schmelze erfolgt.

10

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Precursoren mit einer Säure, einer Lauge, einem Reduktions- oder Oxidationsmittel umgesetzt werden.

15

8. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Tröpfengröße in der Emulsion im Bereich von 5 bis 500 nm, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 200 nm liegt.

20

9. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt b) eine zweite Emulsion, in der ein Reaktionspartner für die Precursoren emulgiert vorliegt, mit der Precursor-Emulsion aus Schritt a) vermischt wird.

25

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Emulsionen durch Ultraschalleinwirkung miteinander vermischt werden.

30

11. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die ein oder mehreren Precursoren ausgewählt werden aus wasserlöslichen Metall-Verbindungen, vorzugsweise Silicium-, Cer-, Cobalt-, Chrom-, Nickel-, Zink-, Titan-,

P040051Ho

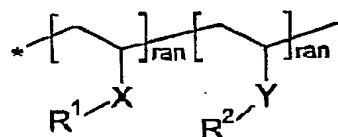
- 17 -

Eisen-, Yttrium- oder Zirkonium-Verbindungen und die Precursoren vorzugsweise mit einer Säure oder Lauge umgesetzt werden.

12. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Coemulgator, vorzugsweise ein nicht-ionisches Tensid eingesetzt wird.

13. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in dem statistischen Copolymeren das Gewichtsverhältnis von Struktureinheiten mit hydrophoben Resten zu Struktureinheiten mit hydrophilen Resten in den statistischen Copolymeren im Bereich 1:2 bis 500:1, vorzugsweise im Bereich 1:1 bis 100:1 und insbesondere bevorzugt im Bereich 7:3 bis 10:1 liegt und das gewichtsmittlere Molgewicht der statistischen Copolymere im Bereich von $M_w = 1000$ bis $1\,000\,000$ g/mol, vorzugsweise im Bereich von $1\,500$ bis $100\,000$ g/mol und insbesondere bevorzugt im Bereich $2\,000$ bis $40\,000$ g/mol liegt.

14. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere der Formel I entsprechen, wobei



25

X und Y den Resten üblicher nichtionischer oder ionischer Monomere entsprechen und

R^1 steht für Wasserstoff oder eine hydrophobe Seitengruppe, vorzugsweise ausgewählt aus den verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen bei denen ein oder

30

mehrere, vorzugsweise alle H-Atome durch Fluor-Atome ersetzt sein können, und

R^2 steht für eine hydrophile Seitengruppe, die vorzugsweise einen Phosphonat-, Sulfonat-, Polyol- oder Polyether-Rest aufweist,

5 und wobei innerhalb eines Moleküls $-X-R^1$ und $-Y-R^2$ jeweils mehrere verschiedene Bedeutungen haben können.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass X und Y unabhängig voneinander stehen für $-O-$, $-C(=O)-O-$, $-C(=O)-NH-$,
10 $-(CH_2)_n-$, Phenylen oder Pyridiyl.

16. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Struktureinheit mindestens ein quarternäres Stickstoffatom enthält, wobei R^2
15 vorzugsweise steht für eine Seitengruppe $-(CH_2)_m-(N^+(CH_3)_2)-$ $(CH_2)_n-SO_3^-$ oder eine Seitengruppe $-(CH_2)_m-(N^+(CH_3)_2)-(CH_2)_n-PO_3^{2-}$, wobei m steht für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise aus dem Bereich 1 bis 6, insbesondere bevorzugt 2, und n steht für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 30,
20 vorzugsweise aus dem Bereich 1 bis 8, insbesondere bevorzugt 3.

17. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Struktureinheit ein Oligo- oder Polymer, vorzugsweise ein Makromonomer ist, wobei
25 Polyether, Polyolefine und Polyacrylate als Makromonomere insbesondere bevorzugt sind.

18. Verwendung von Nanopartikeln nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 zur UV-Stabilisierung von Polymeren.
30

19. UV-stabilisierte Polymerzubereitung im wesentlichen bestehend aus mindestens einem Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass das

- 19 -

Polymere Nanopartikel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 enthält.

5 20. Polymer nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polymeren um Polycarbonat (PC), Polyethylterephthalat (PETP), Polyimid (PI), Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA) oder um Copolymere, die mindestens einen Anteil eines der genannten Polymere enthalten.

10 21. Verfahren zur Herstellung UV-Stabilsierter Polymerzubereitungen, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymermaterial mit Nanopartikeln gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, vorzugsweise in einem Extruder oder einem Knetter, vermischt wird.

15

20

25

30

- 20 -

Zusammenfassung

Nanopartikel

5

Die Erfindung betrifft polymermodifizierte Nanopartikel geeignet als UV-Stabilisatoren in Polymeren, die erhältlich sind durch ein Verfahren, bei dem in einem Schritt a) eine inverse Emulsion, enthaltend einen oder mehrere wasserlösliche Precursoren für die Nanopartikel oder eine

10 Schmelze, mit Hilfe eines statistischen Copolymeren aus mindestens einem Monomer mit hydrophoben Resten und mindestens einem Monomer mit hydrophilen Resten hergestellt wird und in einem Schritt b) Partikel erzeugt werden, sowie ihre Verwendung zum UV Schutz in Polymeren.

15

20

25

30

